

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-162768

(P2000-162768A)

(43) 公開日 平成12年6月16日 (2000.6.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 4	G 0 3 F 7/004	5 0 4
7/00	5 0 3	7/00	5 0 3
7/038	5 0 1	7/038	5 0 1
7/039	5 0 1	7/039	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-255113
(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999.9.9)
(31) 優先権主張番号 特願平10-267855
(32) 優先日 平成10年9月22日 (1998.9.22)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(72) 発明者 渡辺 聡
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(72) 発明者 桜田 豊久
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(74) 代理人 100079304
弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

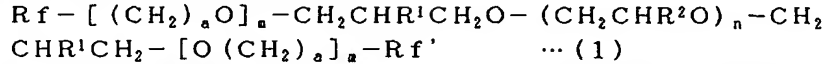
(57) 【要約】

【課題】 基板に塗布されたレジスト材料表面と水若しくはアルカリ現像液との界面の接触角を、添加量を増加させるに従って低下させるフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とするレジスト材料を提供する。

【解決手段】 本発明のレジスト材料は、膜厚均一性が良好で、しかも塗布欠陥がなく、アルカリ現像液との塗れ性に優れていて、更には溶液でのパーティクルが増加せず、保存安定性が良好であって、しかも高エネルギー線に感応し、感度、解像性、再現性にも優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にKrF, ArFエキシマレーザの露光波長での超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に塗布されたレジスト材料表面と水若しくはアルカリ現像液との界面の接触角を、添加量を増加させるに従って低下させるフッ素系界面活性剤を含



(式中、 R^1 は水素原子、水酸基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基、又はアルキル基の炭素数1～6のアルキルカルボニルオキシ基、 R^2 は水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を示し、 a は0～6、 m は0又は1、 n は1～40の正の整数である。 Rf 及び Rf' は互いに同一又は異種の炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のフルオロアルキル基であり、このフルオロアルキル基はその炭素原子に結合する基が全てフッ素原子であってもよく、一部がフッ素原子で残りが水素原子であってもよい。)

【請求項3】 レジスト材料が波長500nm以下の高エネルギー線、X線又は電子線で露光する化学増幅型である請求項1又は2記載のレジスト材料。

【請求項4】 (i) 請求項3に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長500nm以下の高エネルギー線、X線又は電子線で露光する工程と、(iii) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

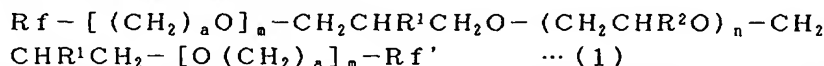
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適した新規なレジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線、X線、電子線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、0.25 μm 以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrF或いはArFエキシマレーザーを利用する技術が注目されており、これを量産技術として用いる



(式中、 R^1 は水素原子、水酸基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基、又はアルキル基の炭素数1～6のアルキルカルボニルオキシ基、 R^2 は水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を示し、 a は0～6、 m は0又は1、 n は1～40の正の整数である。 Rf 及び Rf' は互いに

有することを特徴とするレジスト材料。

【請求項2】 フッ素系界面活性剤が下記一般式(1)で示されるものである請求項1記載のレジスト材料。

ためには、光吸収が低く、高感度なレジスト材料が要望されている。

【0003】また、LSIの高集積化と高速度化、パターンルールの微細化に伴い、基板の大口径化が進められており、現在の主流である8インチ基板での膜厚均一性が良好で、しかも塗布欠陥がなく、アルカリ現像液との塗れ性が優れていて、更には溶液でのパーティクルが増加しない保存安定性の良好なレジスト材料が望まれている。

【0004】このような観点から、近年酸を触媒とした化学増幅型レジスト材料が開発されたが、量産技術を高めていくに従い、レジスト材料の塗布性、塗れ性、保存安定性等の不具合が問題となっている。

【0005】本発明は、量産技術に適応する膜厚均一性が良好で、しかも塗布欠陥がなく、アルカリ現像液との塗れ性が優れていて、更には溶液でのパーティクルが増加しない保存安定性の良好なレジスト材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、基板に塗布されたレジスト材料表面と水若しくはアルカリ現像液との界面の接触角を、添加量を増加させるに従って低下させるフッ素系界面活性剤、特に、下記一般式(1)で示されるフッ素系界面活性剤を含有するレジスト材料がレジスト材料の塗布性、塗れ性、保存安定性等の不具合を解消することを知見し、本発明をなすに至った。

【0007】以下、本発明に更に詳しく説明する。本発明のレジスト材料は、基板に塗布されたレジスト材料表面と水若しくはアルカリ現像液との界面の接触角を、添加量を増加させるに従って低下させるフッ素系界面活性剤を含有する。

【0008】このようなフッ素系界面活性剤としては、下記一般式(1)で示されるものが好適に使用される。

に同一又は異種の炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のフルオロアルキル基であり、このフルオロアルキル基はその炭素原子に結合する基が全てフッ素原子であってもよく、一部がフッ素原子で残りが水素原子であってもよい。)

【0009】ここで、 R^1 は水素原子、水酸基、炭素数

1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、又はアルキル基の炭素数が1～6のアルキルカルボニルオキシ基であり、好ましくは水酸基、又はアルキル基が炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキルカルボニルオキシ基である。上記炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、 R^1 として好ましくは水酸基、メトキシ基、アセトキシ基である。

【0010】また、 R^2 は水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、好ましくは水素原子、炭素数1～3の直鎖状、分岐状のアルキル基、特に好ましくは水素原子、炭素数1～2の直鎖状のアルキル基である。炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、 R^2 として好ましくは水素原子、メチル基である。

【0011】 a は0～6、好ましくは0～4、更に好ましくは0～2の正の整数である。 n は1～40、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、更に好ましくは2～8の正の整数である。 m は0又は1である。

【0012】 R_f 及び R_f' は炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数4～8の直鎖状、分岐状又は環状のフルオロアルキル基であり、全てフッ素原子で置換されていてもよく、一部水素原子で置換されていてもよい。また、 R_f 及び R_f' は同一でも異なってもよい。具体的には、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロウンデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロ-3-メチルブチル基、パーフルオロ-5-メチルヘキシル基、パーフルオロ-7-メチルオクチル基、パーフルオロ-9-メチルデシル基、2H-テトラフルオロエチル基、4H-オクタフルオロブチル基、6H-ドデカフルオロヘキシル基、8H-ヘキサデカフルオロオクチル基、10H-イコサフルオロデシル基、2H-ヘキサフルオロプロピル基、2-フルオロエチル基、1H-ヘキサフルオロイソプロピル基、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチル基等が挙げられ、好ましくはパーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロ-3-メチルブチル基、パーフルオロ-5-メチルヘキシル基、パーフルオロ-7-

メチルオクチル基、パーフルオロ-9-メチルデシル基、2H-テトラフルオロエチル基、4H-オクタフルオロブチル基、6H-ドデカフルオロヘキシル基、8H-ヘキサデカフルオロオクチル基等が挙げられる。

【0013】上記一般式(1)で示されるフッ素系界面活性剤として、「KH-10」、「KH-20」、「KH-30」、「KH-40」(何れも「旭硝子(株)社製」)等の市販品を用いることができ、「KH-20」、「KH-30」が好ましく用いられる。

【0014】上記フッ素系界面活性剤の配合量は、レジスト材料全量に対して10～2,000ppmであり、特に50～700ppmが好ましい。10ppmより少ない場合は、膜厚均一性が得られず、更に塗布欠陥を生じてしまう場合があり、2,000ppmより多い場合は、解像性の低下を引き起こす場合がある。

【0015】本発明のレジスト材料は、ポジ型であっても、ネガ型であってもよく、上記フッ素系界面活性剤以外の組成は公知のものとすることができるが、特に波長500nm以下の高エネルギー線、X線、電子線で露光を行う化学増幅型のものが好ましく、酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性樹脂であって、該酸不安定基が脱離した時にアルカリ可溶性となるベース樹脂と、遠紫外線、X線、電子線等の照射により酸を発生する酸発生剤と、更に、通常、これら成分を溶解する有機溶剤とを含み、必要に応じ塩基性物質又は酸性物質、溶解制御剤等の添加剤を添加した化学増幅型ポジ型レジスト材料に、上記フッ素系界面活性剤を配合したものが好適に用いられる。また、アルカリ可溶性樹脂と、メチロール基等の酸性条件下で反応し得る基を有する架橋剤と、遠紫外線、X線、電子線等の照射により酸を発生する酸発生剤と、更に、通常、これら成分を溶解する有機溶剤とを含む化学増幅ネガ型レジスト材料であってもよい。更に、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を主成分としているg線、i線用の汎用レジスト材料に使用することも可能である。

【0016】具体的には、特開平9-211866号公報記載の2種以上の酸不安定基で保護されたポリヒドロキシスチレンを主成分とした化学増幅型レジスト材料、特開平11-190904号公報記載の2種以上の酸不安定基及び酸不安定架橋基で保護されたポリヒドロキシスチレンを主成分とした化学増幅型レジスト材料、特開平6-266112号公報記載の酸不安定基で保護されたポリアクリル系樹脂とポリヒドロキシスチレンの共重合体を主成分とした化学増幅型レジスト材料、ポリアクリル系樹脂またはポリシクロオレフィン系樹脂を主成分としたArFエキシマレーザ用化学増幅型レジスト材料の何れにも適用できる。

【0017】なお、本発明において、上記レジスト材料に用いられる有機溶剤としては特に制限が無く、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン

類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のエステル類等が挙げられ、これらの1種類を単独で又は2種類以上を混合して使用することができる。

【0018】本発明は、上記レジスト材料を用い、

(i) 上記レジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(ii) 次いで加熱処理後、フォトリソグラフィ技術を用いて波長500nm以下の高エネルギー線、X線又は電子線で露光する工程と、(iii) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法を提供する。

【0019】より具体的に説明すると、例えば本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.3～5.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～150℃、1～10分間、好ましくは80～120℃、1～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長500nm以下、好ましくは300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200mJ/cm²程度、好ましくは10～100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～120℃、1～3分間ポストエクスポ

ージャベーク(PEB)する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬(dip)法、バドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像後、純水によるリンス工程を経て基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも254～157nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0020】ネガ型レジスト材料の場合も、上記(i)～(iii)の工程により常法に従ってパターン形成することができる。

【0021】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、膜厚均一性が良好で、しかも塗布欠陥がなく、アルカリ現像液との塗れ性に優れていて、更には溶液でのパーティクルが増加せず、保存安定性が良好であって、しかも高エネルギー線に感応し、感度、解像性、再現性にも優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にKrF、ArFエキシマレーザーの露光波長での超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0022】

【実施例】以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0023】1. レジスト材料組成

ポジ型の化学増幅型レジスト材料として、下記の組成のA、B、C、D、Eのレジスト材料を使用した。

【0024】

【表1】

レジスト材料A	重量部
部分的に水酸基を14モル%の1-エトキシエチル基及び13モル%のtert-ブトキシカルボニル基で保護した重量平均分子量11,000のポリヒドロキシスチレン	80
ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン	5
トリブチルアミン	0.125
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	450

【0025】

【表2】

レジスト材料B	重量部
部分的に水酸基を20モル%の1-エトキシエチル基及び5モル%のtert-ブトキシカルボニル基で保護し、更に4モル%の1,2-プロパンジオールジビニルエーテルで架橋した重量平均分子量25,000のポリヒドロキシスチレン	80
トリフェニルスルホニウムトシレート	2
サリチル酸	1
トリブチルアミン	0.125
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	450

【0026】

【表3】

レジスト材料C	重量部
ポリ [(t-ブチルアクリレート) - (ヒドロキシスチレン)] (モル比30:70の重量平均分子量10,000の共重合体)	80
ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン	5
サリチル酸	1
トリブチルアミン	0.125
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	450

【0027】

【表4】

レジスト材料D	重量部
ポリ [(t-ブチルメタクリレート) - (メチルメタクリレート) - (ポリメタクリル酸)] (モル比40:40:20の重量平均分子量12,000の共重合体)	80
パーフルオロブチルスルホン酸トリフェニルスルホニウム	2
トリブチルアミン	0.125
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチル7:3の混合溶剤	450

【0028】

【表5】

レジスト材料E	重量部
ポリ [(5-ノルボルネン-2-カルボン酸t-ブチル) - (無水マレイン酸) - (無水5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸)] (モル比30:50:20の重量平均分子量9,000の共重合体)	80
パーフルオロブチルスルホン酸トリフェニルスルホニウム	2
トリブチルアミン	0.125
シクロヘキサノン	450

【0029】 2. 界面活性剤

界面活性剤としては、下記のものを使用した。

【0030】

【表6】

No.	界面活性剤 (実施例)	添加量 (ppm)
1	KH-20 [旭硝子 (株) 社製]	100
2	KH-20 [旭硝子 (株) 社製]	300
3	KH-20 [旭硝子 (株) 社製]	500
4	KH-30 [旭硝子 (株) 社製]	300
5	KH-40 [旭硝子 (株) 社製]	300

【0031】

【表7】

No.	界面活性剤 (比較例)	添加量 (ppm)
6	S-381 [旭硝子 (株) 社製]	300
7	FC-430 [住友スリーエム (株) 社製]	300

【0032】3. 接触角評価方法

まず、上記レジスト材料Aに界面活性剤の添加量を変えて添加し、0.1 μ mのテフロン製フィルターで濾過し、得られたレジスト液をシリコンウェハにスピニングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジスト膜の厚みを0.55 μ mの厚みにした。

【0033】この基板に現像液として用いられる2.38wt%のTMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) を一滴垂らし、基板とTMAHとの界面の接触角を接触角測定器で測定した。結果を図1に示す。

【0034】4. 塗布性評価方法

まず、下記表のレジスト材料を0.1 μ mのテフロン製フィルターで濾過し、得られたレジスト液を8インチシリコンウェハにスピニングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジスト膜の厚みを0.55 μ mの厚みにした。

【0035】20枚塗布した際、塗り斑の発生頻度を塗布性の指標とし、発生頻度が少ないものほど塗布性が良好と云える。

【0036】更に、ウェハ中心部からオリフラの水平方向に5mmピッチで35点の膜厚の測定を行った。膜厚のバラツキのレンジも塗布性の指標とし、レンジの小さいものほど塗布性が良好と云える。

【0037】5. 消泡性及び保存安定性評価方法

まず、下記表のレジスト材料を0.1 μ mのテフロン製フィルターで濾過し、得られたレジスト液を液中パーティクルカウンター KL-20 (リオン (株) 社製) で1ml中の0.3 μ m以上のパーティクル数を測定した。

【0038】濾過直後8時間放置した後のパーティクル

数を初期値とし、カウント数が少ないものを消泡性の指標とした。カウント数が少ないものほど消泡性に優れると云える。

【0039】また、パーティクル数の増加を保存日数で追い、50個/ml以上となる日数を保存安定性の指標とした。50個/ml以上となる日数が多いほど保存安定性に優れると云える。

【0040】6. 露光評価方法

まず、下記表のレジスト材料を0.1 μ mのテフロン製フィルターで濾過し、得られたレジスト液を8インチシリコンウェハにスピニングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジスト膜の厚みを0.55 μ mの厚みにした。

【0041】これをKrFエキシマレーザーステッパー (ニコン社製、NSR-2005EX8A、NA=0.5) を用いて露光量とフォーカス位置を変えて露光し、露光後110℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行うことにより、ポジ型のパターンを得た。この際、レジストD、EはArFエキシマレーザ用レジストであるが、KrFエキシマレーザーステッパーで評価を行った。

【0042】得られた0.22 μ mのラインアンドスペースのレジストパターンのフォーカスマージンとエッジラフネスを求めた。フォーカスマージンが大きいものほど解像性に優れ、エッジラフネスが小さいものほどレジストパターン形成の再現性に優れるといえる。

【0043】結果を下記表に示す。なお、表8は実施例の結果、表9は比較例の結果である。

【0044】

【表8】

レジスト材料	界面活性剤	塗布斑の発生頻度 (%)	膜厚パラツキのレンジ (Å)	パーティクル初期値 (個/ml)	保存安定性 (日)	フォーカスマージン (μm)	エッジラフネス (nm)
A	No. 2	0	10	<5	>120	0.8	5
B	No. 2	0	8	<5	>120	1.0	5
C	No. 2	0	12	<5	>120	0.8	7
D	No. 2	0	12	<5	>120	0.8	7
E	No. 2	0	15	<5	>120	0.8	8
B	No. 1	0	10	<5	>120	1.0	8
B	No. 3	0	10	<5	>120	1.2	4
B	No. 4	0	11	<5	>120	1.1	6
B	No. 5	0	13	<5	>120	1.1	8

【0045】

【表9】

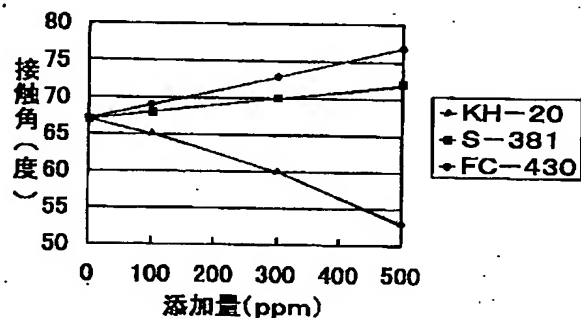
レジスト材料	界面活性剤	塗布斑の発生頻度 (%)	膜厚パラツキのレンジ (Å)	パーティクル初期値 (個/ml)	保存安定性 (日)	フォーカスマージン (μm)	エッジラフネス (nm)
A	No. 6	20	20	20	90	0.8	10
B	No. 6	30	25	17	90	0.8	11
C	No. 6	25	23	15	90	0.8	14
D	No. 6	20	22	13	90	0.8	15
E	No. 6	30	30	16	90	0.6	15
A	No. 7	40	23	28	90	0.6	12
B	No. 7	30	25	20	100	0.8	11
C	No. 7	20	27	21	90	0.8	15
D	No. 7	35	22	21	70	0.8	17
E	No. 7	30	21	30	70	0.6	19

【0046】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例のフッ素系界面活性剤の添加量と接触角との関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 柳 義敬

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 名倉 茂広

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内